

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 42 38 214 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
C 07 C 215/10
C 08 G 18/38
// (C 08G 18/38,
101:00)

⑯ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Behler, Ansgar, Dr., 4250 Bottrop, DE; Biermann,
Manfred, Dr., 4330 Mülheim, DE; Dauta, Peter, Dr.,
4300 Essen, DE; Fabry, Bernd, Dr., 4052
Korschenbroich, DE; Hensen, Hermann, Dr., 5857
Haan, DE; Hill, Karlheinz, Dr., 4006 Erkrath, DE;
Wegener, Ingo, 4000 Düsseldorf, DE; Weuthen,
Manfred, Dr., 5850 Solingen, DE

⑯ Aminopolyole

⑯ Neuartige Aminopolyole lassen sich herstellen, indem man
Epoxidverbindungen mit Aminozuckern der Formel (I),
 $Z\text{-NH-R}^1$
in der Z für einen Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis
10 Glykoseeinheiten und R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl-
oder Hydroxylalkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht,
einer Ringöffnung unterwirft. Die Produkte eignen sich zur
Herstellung von Polymeren, insbesondere Polyurethan-
Schäumen.

DE 42 38 214 A 1

DE 42 38 214 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neuartige Aminopolyole, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man Epoxidverbindungen mit Aminozuckern einer Ringöffnung unterwirft sowie die Verwendung dieser Produkte zur Herstellung von Polymeren.

Stand der Technik

Polyole, also Verbindungen, die mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisen, stellen wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polymeren, beispielsweise Polyurethanschäume oder Gießharzen dar.

Zu ihrer Synthese kann man beispielsweise von Olefinen, ungesättigten Triglyceriden oder Fettsäuren niedrigalkylestern ausgehen, die zunächst epoxidiert und dann einer Ringöffnung mit geeigneten Nucleophilen unterworfen werden. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in *Fat. Sci. Technol.* 89, 147 (1987). Polyole dieser Art lassen sich problemlos mit Isocyanaten zu Polyurethanen kondensieren, die beispielsweise als Bauschäume Anwendung finden.

Für spezielle Polyurethan-Anwendungen kann es von Vorteil sein, aminische Polyolkomponenten einzusetzen. Zur Bereitstellung solcher Stoffe geht man üblicherweise wiederum von Epoxiden aus und setzt als Nucleophile zur Öffnung der Oxiranringe Ammoniak oder primäre bzw. sekundäre Amine ein.

Zur Herstellung hochvernetzter Polyurethanschäume besteht weiterhin ein Bedürfnis nach Polyolkomponenten mit einer möglichst großen Anzahl von Hydroxylgruppen. Für diesen Zweck werden zur Ringöffnung der Epoxide Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Sorbit oder Trimethylolpropan eingesetzt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, neue Stoffe für die Herstellung von Polymeren bereitzustellen, mit deren Hilfe gleichzeitig sowohl das Bedürfnis nach aminischen Polyhydroxyverbindungen, als auch nach Polyolen mit einer Vielzahl von Hydroxylgruppen befriedigt werden kann.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Aminopolyole, die man dadurch erhält, daß man Epoxidverbindungen mit Aminozuckern der Formel (I),



in der Z für einen reduzierten Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis 10 Glykoseeinheiten und R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, einer Ringöffnung unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bloßes Erhitzen ausreicht, um Aminozucker und Epoxide rasch und vollständig zu Aminopolyolen umzusetzen, die sich ihrerseits problemlos mit Isocyanaten zu Aminopolyurethanen kondensieren lassen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminopolyolen, bei dem man Epoxidverbindungen mit Aminozuckern der Formel (I),



in der Z für einen reduzierten Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis 10 Glykoseeinheiten und R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, einer Ringöffnung unterwirft.

Als Epoxidverbindungen kommen beispielsweise Anlagerungsprodukte von Sauerstoff an terminale (alpha-) oder innenständige (i-) Olefine in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der R² für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und R³ für Wasserstoff oder R² steht.

Typische Beispiele sind Epoxide von 1-Octen, 2-Octen, 1-Decen, 2-Decen, 3-Decen, 4-Decen, 1-Dodecen, 2-Dodecen, 3-Dodecen, 4-Dodecen, 5-Dodecen, 6-Dodecen, 1-Tetradecen, 2-Tetradecen, 3-Tetradecen, 4-Tetradecen, 5-Tetradecen, 6-Tetradecen, 7-Tetradecen, 1-Octaden, 2-Octadecen, 3-Octadecen, 4-Octadecen, 5-Octadecen, 6-Octadecen, 7-Octadecen und 8-Octadecen sowie deren technischen Mischungen. Vorzugsweise werden alpha- bzw. i-Olefine eingesetzt, die in Summe 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

Als weitere Einsatzstoffe kommen Epoxide einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren niedrigalkylester der Formel (III) in Betracht,



in der R⁴CO für einen ungesättigten Acyrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind epoxidierte Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester von Palmoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Gadoleinsäure und Erucasäure sowie deren technischen Mischungen. Die eingesetzten Epoxide können vollständig epoxidiert vorliegen, sie können jedoch auch noch Doppelbindungen enthalten; vorzugsweise liegt der Epoxidierungsgrad — bezogen auf die zur Verfügung stehenden Doppelbindungen — bei 50 bis 100 und insbesondere 70 bis 95%. Da zur Herstellung der epoxidierten Fettsäureester üblicherweise technische Schnitte ungesättigter Fettsäuren niedrigalkylester herangezogen werden, die noch gesättigte Anteile enthalten, können die Einsatzepoxide folglich ebenfalls geringe Anteile gesättigter Fettsäuren niedrigalkylester aufweisen. Das bevorzugte Einsatzmaterial ist Ölsäuremethylesterepoxyd mit einem Epoxidzsauerstoffgehalt von 4,5 bis 5,1 Gew.-%.

Als weitere Einsatzstoffe kommen schließlich Epoxide ungesättigter Fettsäureglycerinester der Formel (IV) in Betracht,



|



|



in der R⁵CO, R⁶CO und R⁷CO unabhängig voneinander

für ungesättigte Acyreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

Typische Beispiele sind Epoxide von ungesättigten Triglyceriden pflanzlicher oder tierischer Herkunft, wie etwa Sojaöl, Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Rindertalg oder Fischöl. Auch diese Einsatzstoffe können gesättigte Anteile enthalten; üblicherweise werden jedoch Epoxide solcher Fettsäureglycerinester eingesetzt, die eine Iodzahl im Bereich von 50 bis 150, vorzugsweise 85 bis 115 aufweisen. Wie schon zuvor geschildert, kommen als Einsatzstoffe sowohl vollständig, wie auch partiell epoxidierte Ester in Betracht. Bevorzugter Einsatzstoff ist epoxidiertes Sojaöl mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 4,5 bis 6,5 Gew.-%.

Als Nucleophile für die Ringöffnung der genannten Einsatzepoxide dienen Aminozucker. Hierbei handelt es sich um bekannte Stoffe, die man mit Hilfe einschlägiger Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten kann. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, Mono-, Di- oder Oligosaccharide in Gegenwart von Ammoniak oder einem primären Amin bzw. Alkanolamin einer reduktiven Aminierung zu unterwerfen. Die Zuckerkomponente kann sich beispielsweise von Mannose, Lactose oder insbesondere Glucose, die Aminkomponente von einem Alkyiamin mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einem Alkanolamin mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ableiten. Die bevorzugten Aminozucker sind Glucamin, N-Methylglucamin, N-Ethylglucamin und N-Hydroxyethylglucamin.

Üblicherweise können die Epoxide und die Aminozucker im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 0,9 bis 1 : 1,1 — bezogen auf den Epoxidgehalt — eingesetzt werden.

Im Hinblick auf eine möglichst kurze Reaktionszeit empfiehlt es sich, die Ringöffnungsreaktion bei Temperaturen von 80 bis 150, vorzugsweise 110 bis 130°C durchzuführen. Die Ringöffnung kann in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Im Rahmen einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden jedoch organische Lösungsmittel und dabei insbesondere kurzkettige Alkohole, wie beispielsweise Isopropylalkohol eingesetzt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Aminopolyole eignen sich als Rohstoffe zur Herstellung von Polymeren. Sie können beispielsweise in Alkydharze sowohl über die Hydroxylfunktionen als auch über noch im Molekül befindliche Epoxidgruppen einkondensiert werden und stellen amische, multifunktionelle Polykondensationsbausteine dar, wie sie insbesondere für die Entwicklung von Polyurethanschäumen von Wichtigkeit sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Aminopolyole zur Herstellung von Polymeren, in denen sie zu 1 bis 90, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% — bezogen auf die Polymeren — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Ringöffnung von 1-Hexadecenepoxid mit Glucamin.

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Mischung von 88 g (0,33 mol) 1-Hexadecenepoxid (Epoxidsauerstoffgehalt : 6,02 Gew.-%) und 181 g (1 mol) Glucamin vorgelegt und auf 130°C erhitzt. Innerhalb von 30 min wurden weitere 175 g (0,56 mol) 1-Hexadecenepoxid zugetropft, wobei die Temperatur auf 135 bis 140°C anstieg. Nach Beendigung der Epoxidzugabe wurde der Reaktionsansatz weitere 30 min bei 130°C geführt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelber Feststoff erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 2

Ringöffnung von 1-Dodecenepoxid mit N-Methylglucamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 198 g (1 mol) 1-Dodecenepoxid (Epoxidsauerstoffgehalt : 8,1 Gew.-%) und 195 g (1 mol) N-Methylglucamin wiederholt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelber kristalliner Feststoff erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 3

Ringöffnung von 8-Hexadecenepoxid mit N-Ethylglucamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 240 g (1 mol) 8-Hexadecenepoxid und 209 g (1 mol) N-Ethylglucamin wiederholt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 4

Ringöffnung von Ölsäureethylesterepoxid mit N-Methylglucamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 312 g (1 mol) Ölsäuremethylesterepoxid (Edenor® MeTiOs-Epoxid, Epoxidsauerstoffgehalt 5,1 Gew.-%, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 195 g (1 mol) N-Methylglucamin wiederholt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 5

Ringöffnung von Sojaöl-epoxid mit N-Methylglucamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 929 g (1 mol) Sojaöl-epoxid (Edenor® D81, Epoxidsauerstoffgehalt 6,5 Gew.-%, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 195 g (1 mol) N-Methylglucamin wiederholt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Aminopolyole, dadurch erhältlich, daß man Epoxidverbindungen mit Aminozuckern der Formel (I),



in der Z für einen Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis 10 Glykoseeinheiten und R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis

18 Kohlenstoffatomen steht, einer Ringöffnung unterwirft.

2. Verfahren zur Herstellung von Aminopolyolen, bei dem man Epoxidverbindungen mit Aminozukern der Formel (I),

5

$Z-\text{NH}-\text{R}^1$ (I)

in der Z für einen Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis 10 Glykoseeinheiten und R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkyrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, einer Ringöffnung unterwirft.

10

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von Olefinen der Formel (II) einsetzt,

15

$\text{R}^2-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}^3$ (II)

in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^3 für Wasserstoff oder R^2 steht.

20

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fett-säureniedrigalkylestern der Formel (III) einsetzt,

25

$\text{R}^4\text{CO}-\text{OR}^5$ (III)

in der R^4CO für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

30

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fett-säureglycerinestern der Formel (IV) einsetzt,

35

$\text{CH}_2\text{O}-\text{COR}^6$

|

40

$\text{CH}-\text{O}-\text{COR}^7$ (IV)

|

45

$\text{CH}_2\text{O}-\text{COR}^8$

in der R^6CO , R^7CO und R^8CO unabhängig voneinander für ungesättigte Acylreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

50

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aminozucker Glucamin oder N-Methylglucamin einsetzt.

55

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Epoxide und die Aminozucker im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 – bezogen auf den Epoxidgehalt – einsetzt.

60

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ringöffnung bei Temperaturen von 80 bis 150°C durchführt.

9. Verwendung von Aminopolyolen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymeren.

65

68